II.2. Modèles atomiques :

Les modèles atomiques développés en mécaniques classiques sont :

A. Modèle de RUTHERFORD (1910)

L'électron de masse m_e gravite autour du noyau en décrivant une orbite circulaire de rayon r avec une vitesse uniforme v. Mais ce modèle n'est pas acceptable puisque il n'arrive pas à justifier la stabilité des atomes, parce que selon RUTHERFORD l'électron doit émettre une onde électromagnétique (rayonnement) dont la fréquence est en fonction de sa vitesse. Donc en rayonnant de l'énergie de façon continue et en se déplaçant en spirale, l'électron aurait dû se rapprocher du noyau et une fois l'énergie épuisée l'électron aurait tombé sur le noyau d'où la fin de l'existence de l'atome.

B. Modèle de Bohr

Ce modèle combine le modèle nucléaire de l'atome à la théorie quantique de la lumière, ce modèle repose sur trois postulats :

- *Postulat mécanique :* les électrons ne peuvent se déplacer que sur des orbites circulaires et privilégiées autour du noyau. Lors de son mouvement (rotation) sur une orbite l'électron ne rayonne pas de l'énergie.
- *Postulat optique :* Il n'a ya pas émission ou absorption d'énergie que lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie à un autre. On a $\Delta E = Ef - Ei = h\upsilon = h/\lambda$
  $Ou\Delta E$: $Variation\ de\ l'energie,\ Ef$: $energie\ finale\ ,Ei$: $energie\ initiiale$

  h : constante de Planck = 6,62. 10^{-34}J.S, γ : Fréquence Hz (S^{-1}). Λ: longueur d'onde

- *Postulat du moment cinétique :* Le moment cinétique de l'électron est quantifié à un nombre entier de fois la quantité h/2π, m.v.r = n.h/2π

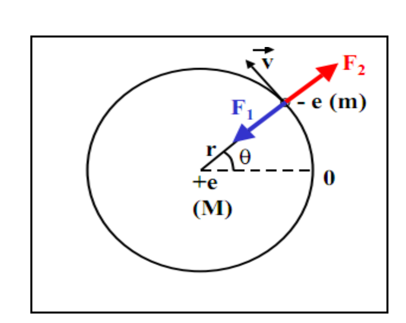
A partir de ces postulats, Bohr a pu calculer les rayons des orbites circulaires et les énergies possibles de l'électron de l'atome d'hydrogène :

Calcul de Bohr

Pour le calcul des orbites permises r = ?, Bohr a pris comme modèle l'atome d'hydrogène (l'atome le plus simple) z = 1. L'électron fait une trajectoire circulaire autour d'un noyau fixe.

L'électron est sous l'action de deux forces $\overrightarrow{Fa}$ et$\overrightarrow{Fc}$.

Fa : force d'attraction, $Fa = \frac{K*Z*(q1*q2)}{r^2} = \frac{K*Z*(-e)*(+e)}{r^2}$



$Fa = \frac{-K*Z*e^2}{r^2}$……………………….(1)

Fc : Force centrifuge $Fc = \frac{m_e*v^2}{r}$ ……………….(2)

L'électron de masse me se déplace avec une vitesse v est soumis à deux forces égales et opposées.

A l'équilibre, Fa = Fc, c.à.d. $\frac{K*Z*e^2}{r^2} = \frac{m_e*v^2}{r} \approx \frac{K*Z*e^2}{r} = m_e * v^2$ ……………..(3)

On sait que, $m * v * r = \frac{n*h}{2\pi}$, $\boldsymbol{v = \frac{n*h}{2\pi*me*r}}$ **…….4**

On remplace (4) dans (3), $\frac{K*Z*e^2}{r}$ = me* $(\frac{n*h}{2\pi*me*r})^2$

$r = \frac{n^2*h^2}{4\pi^2*K*Z*e^2*m_e}$ **………………………(*)**

Pour l'état fondamental n =1, on détermine le rayon de Bohr, (Z =1, n =1), $r = \frac{n^2*h^2}{4\pi^2*K*Z*e^2*m_e}$

r = r_0= 0,53 A° sachant que : h : constante de Planck $6,62*10^{-34}$J.S, K = $9*10^9$ N.m^2/C, e = $1,6*10^{-19}$ C, me = $9,1 *10^{-31}$ kg et on a aussi 1ev = $1,6*10^{-19}$ J

A.N r = $\frac{1^2*(6,62*10^{-34})^2}{4*3,14^2*(9*10^9)*1*1,6*10^{-19}*9,1*10^{-31}}$ **= 0,53A°**

r = $r_0 * \frac{n^2}{Z}$ **avec** **n = 1, 2, 3, 4, 5, ……………..∞**

Calcul de l'énergie des états électroniques

$E_T = E_C + E_P$

- E_T : Energie totale
- E_C : Energie cinétique

E_T= 1/2× (m ×v^2)…….(1')

E_P= - (K×e^2×Z)/r…….(2')

$E_T = 1/2\times(m\times v^2) - (K\times e^2\times Z)/r$ ......(3'),   A partir de l'équation (3), on a $\frac{K*Z*e^2}{r} = m_e * v^2$

Donc l'équation (3') devient, $E_T = 1/2\times(\frac{K*Z*e^2}{r}) - (K\times e^2\times Z)/r = -\frac{1*K*Z*e^2}{2*r}$

$$\boldsymbol{E_T = -\frac{1*K*Z*e^2}{2*r}}$$, sachant que $r = \frac{n^2*h^2}{4\pi^2*K*Z*e^2*m_e}$ donc $$\mathbf{E_T} = \frac{-2\times\pi^2\times me\times e^4\times K^2\times Z^2}{n^2\times h^2}$$

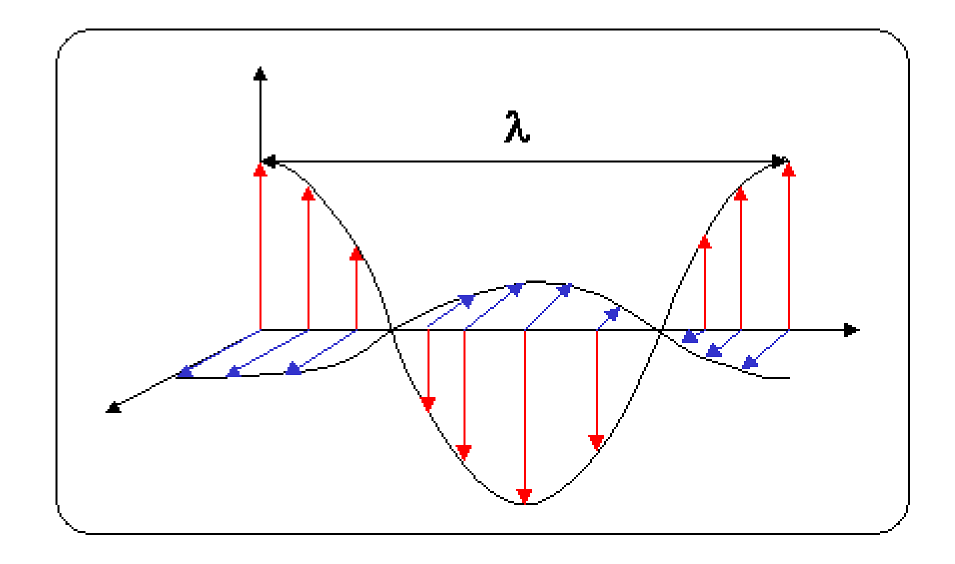
Pour l'hydrogène Z = 1, $\mathbf{E_T} = \frac{-2\times\pi^2\times(9{,}1\times10^{-31})\times(1{,}6\times10^{-19})^4\times(9\times10^9)^2\times Z^2}{n^2\times(6{,}62.10)^2}$ **,** $E_n = -13{,}6Z^2/n^2$ avec n = 1,2, 3,………

II.3.Théorie de la lumière

II.3.1.Définition :

La lumière est une vibration électromagnétique qui se propage par onde de façon analogue aux ondes sonores mais en dehors de tout support matériel.

La vitesse d'une radiation électromagnétique dans les vides est une constante universelle $C=3.10^8$ m/s



Cette onde est caractérisée par λ=Longueur d'onde.

La lumière est à la fois ondulatoire et corpusculaire.

- Ondulatoire car elle résulte de la propagation d'une onde de fréquence de vibration.

- Corpusculaire parce que l'énergie de cette onde est concentrée dans des particules nommées photons.

Soit E l'énergie d'un photon

Relation de Planck E=hv ……1

Relation d'Einstein E=mc²…...2

1=2 hv=mc², $\frac{hc}{\lambda} = mc^2, \lambda = \frac{h}{m.c}$ ………..3

L'équation 3 traduit le double aspect (ondulatoire et corpusculaire)

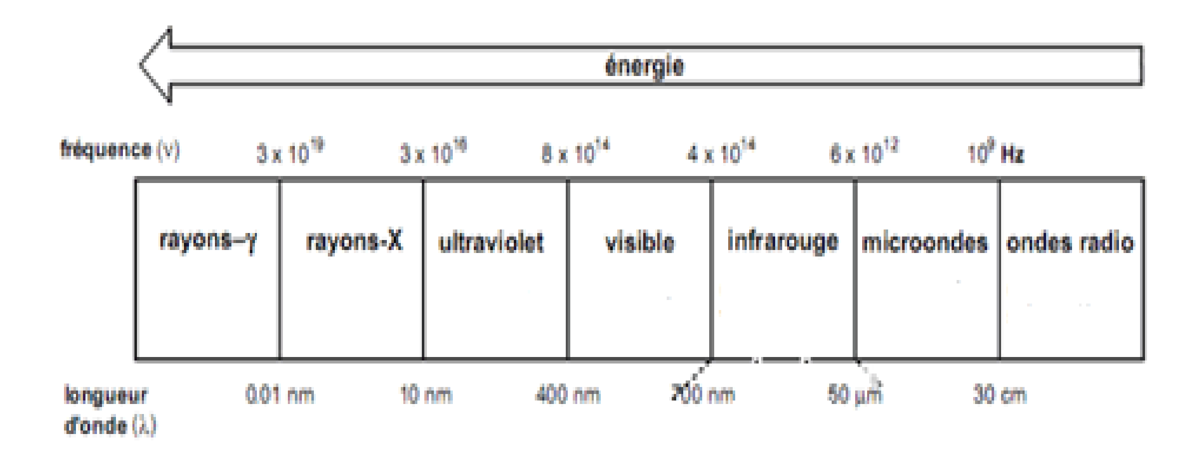
La période T de vibration c'est le temps nécessaire pour réaliser cette vibration (onde)

La fréquence de la lumière détermine la couleur.

Exemple :

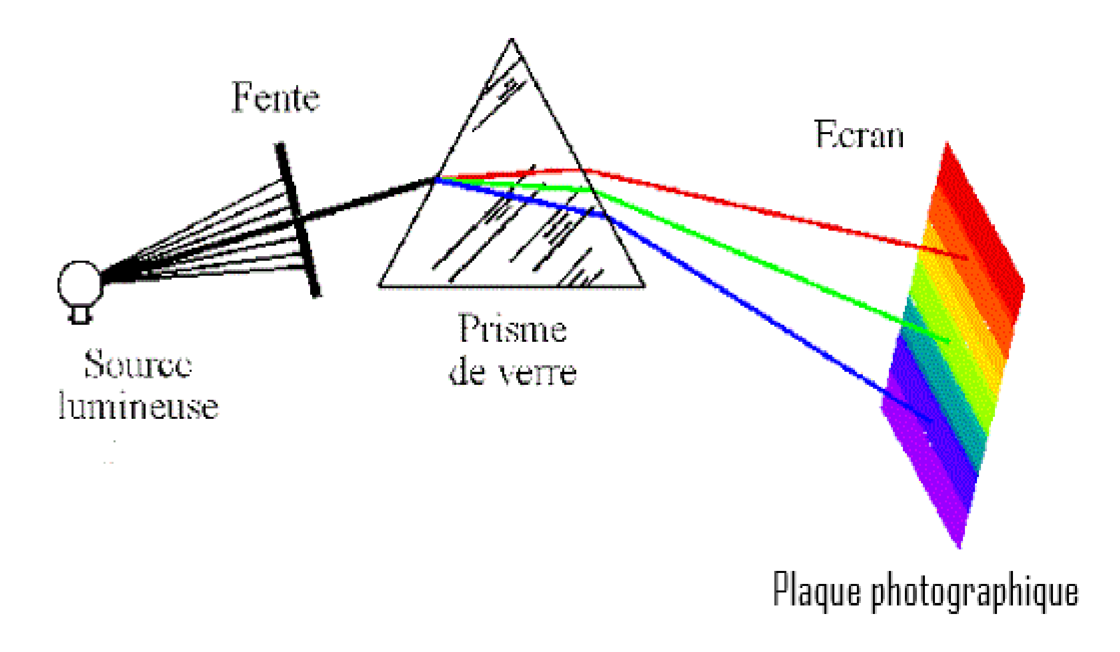
- La lumière bleue oscille avec une fréquence $6,4.10^{14}$ Hz
- La lumière rouge oscille avec une fréquence $4,3.10^{14}$ Hz
- La lumière verte oscille avec une fréquence $5,7.10^{14}$ Hz

Les domaines du spectre sont :



- UV =Ultra-violet 10 nm ⟶ 400 nm
- Visible : 400nm ⟶ 700 nm
- IR (Infra rouge) : 700 nm⟶ 50 µm

La lumière est étudiée par un spectroscope qui est constitué de :



La lumière est un mélange de couleurs séparées par un prisme qui sont photographiées forme d'un spectre

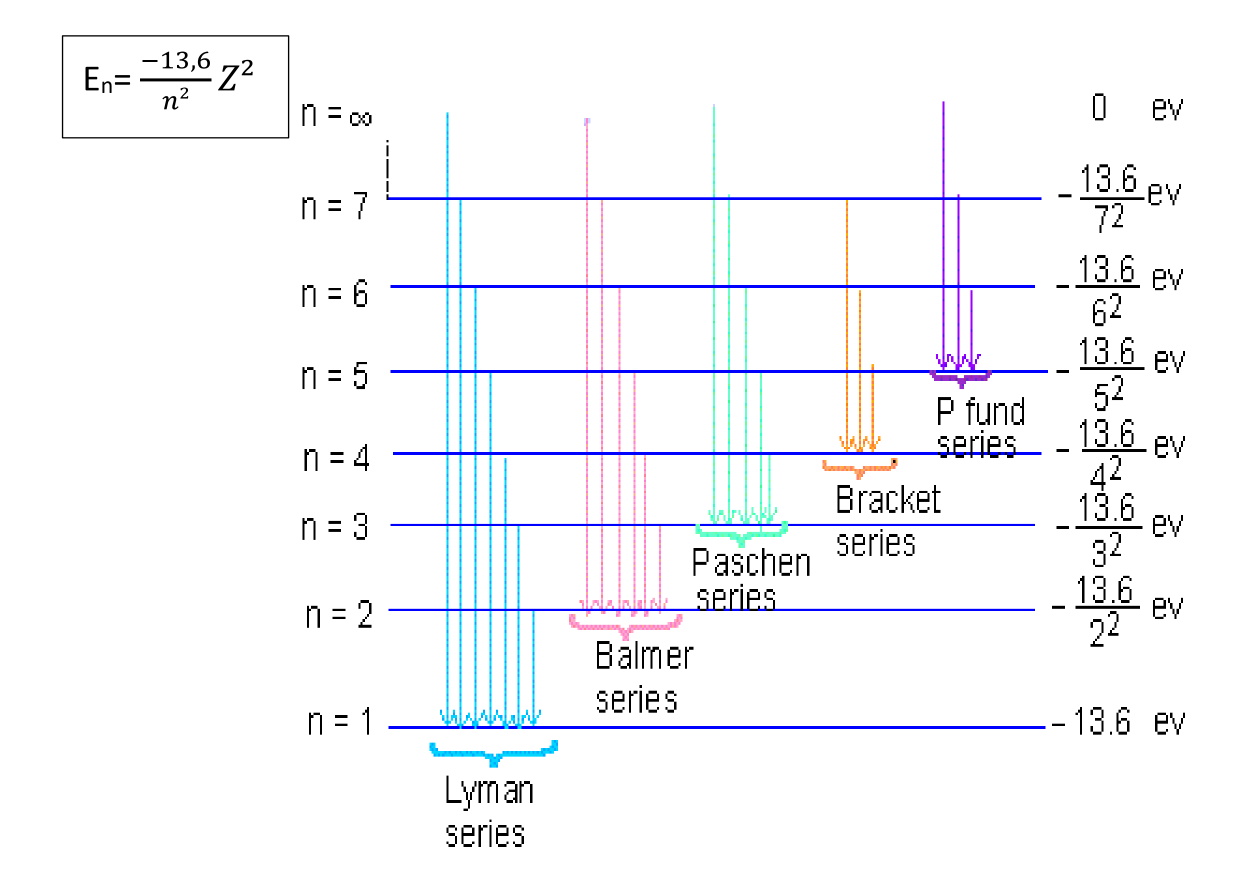
II.3.2.Spectre de l'atome d'hydrogène :

Le spectre d'émission de l'hydrogène est émis lorsqu'on réalise une décharge électrique dans un tube contenant de l'hydrogène a basse pression :

Le spectre d'émission de l'hydrogène s'étend sur ;

- UV(Lyman)
- Visible (Balmer)
- Infra rouge (Paschen)

L'ensemble des raies constitue le spectre.



II.3.3.<u>Extension du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes :</u>

Un hydrogénoïde est un édifice monoatomique à un seul électron. Pour l'élément ${}^{A}_{Z}X$, l'ion ${}^{A}_{Z}X^{(Z-1)+}$ est l'ion hydrogénoïde.

${}_{2}He^{+}$,${}_{3}Li^{2+}$,${}_{4}Be^{+3}$…

Remarque : Pour l'ion hydrogénoide on a : $v=\frac{1}{\lambda}$ $=R_{He}+(\frac{1}{{n_1}^2}-\frac{1}{{n_2}^2})$, $R_{He}=R_H \times Z^2$

Remarque

- L'atome est l'état fondamental lorsque n=1, il lui correspond le niveau d'énergie le plus bas donc la stabilité la plus élevée, alors l'électron occupe l'orbite la plus proche de noyau et l'énergie a une valeur de -13,6 ev
- Lorsque n ⩾2 l'atome est dans un état excité et a une énergie E>E1

Conclusion :

La théorie de Bohr, malgré son remarquable succès sur l'hydrogène et les hydrogénoïdes, ne pouvait expliquer les spectres des atomes à plusieurs électrons parce que Bohr n'a pas pris en

considération les nouvelles forces de répulsions électron-électron, électron-noyau. Cette théorie laisse la place dans les années 1920 à la théorie de la mécanique quantique.

II.4.Modèles quantiques développés en mécanique quantique

II.4.1.Hypothèse de Broglie 1924 :

Par analogie avec la lumière, Broglie a postulé la dualité onde-corpuscule qui ne s'applique pas uniquement à la lumière, mais elle peut être généralisée à tout mouvement d'un corpuscule de masse m et de vitesse v :

Pour la lumière E=hv = $\frac{hc}{\lambda}$.......1

D'après Einstein E=mc².........2

1=2 $\Longleftrightarrow \frac{h}{\lambda} = mc^2 \Longleftrightarrow \frac{hc}{\lambda} = mc \Longleftrightarrow \lambda = \frac{h}{mc}$

Pour un électron en mouvement assimilable à une onde

$\lambda = \frac{h}{mv}$, mv= quantité de mouvement, p=mv donc $\lambda = \frac{h}{p}$

II.4.2.Principe d'incertitude de Heisenberg :

Il n'est pas possible de connaitre avec précision absolue la position et la vitesse d'un électron à un instant donné, leur détermination suppose toujours une incertitude $\boxed{\Delta x \times \Delta \bar{p} \geqslant \hbar}$

$\boxed{\hbar = \frac{h}{2\pi}}$ ħ : constante de Planck moyenne

$\Delta x \times \Delta p \geqslant \frac{h}{2\pi}$ .....**(1)** , p = mv .....**(2)**

On remplace (2) dans (1) $\Delta x \,.\, \Delta(mv) \geqslant \frac{h}{2\pi}$ $\longrightarrow$ $\Delta x\ [m\ \Delta v + v\ \Delta m] \geqslant \frac{h}{2\pi}$, $\Delta m=0$ pas d'échange de masse, système conservé

$\Delta x.\ m.\Delta v \geqslant \frac{h}{2\pi}$ $\boxed{\Delta x \geqslant \frac{h}{2\pi m \Delta v}}$

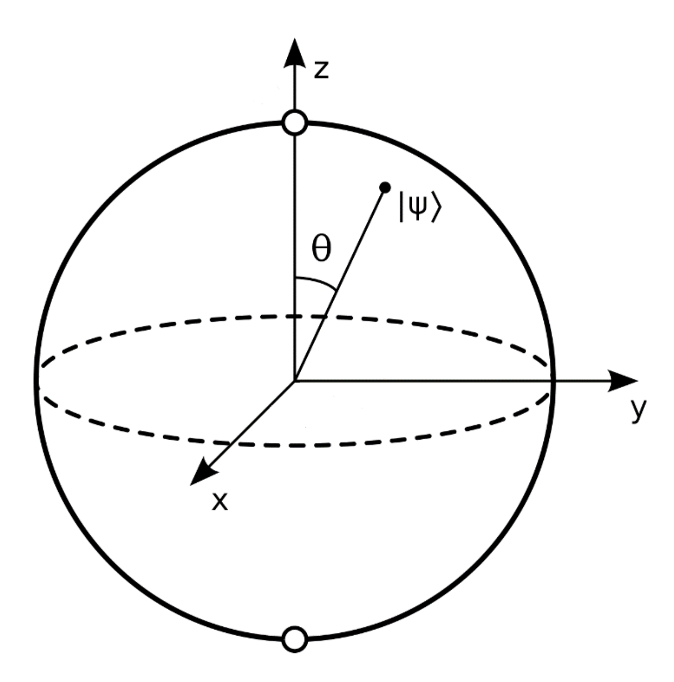
Avec :

- Δv incertitude sur la vitesse
- Δx : incertitude sur la position

II.4.3.Fonction d'onde et équation de Schrödinger :

La mécanique quantique ne tient plus compte de la position précise de la particule mais de la probabilité de présence de cette particule en un point de l'espace. En 1926 Schrödinger pose la relation fondamentale de la mécanique quantique sous la forme d'une équation différentielle

$$\Delta\Psi + \frac{\delta\pi^2 m}{h^2}[E - V]\Psi = 0$$



Le résolution de l'équation de Schrödinger fait apparaitre 4 nombres quantiques qui sont n,l,m,s

II.5. Les nombre quantiques

Les nombres quantiques :

1. ***Nombre quantique principale « n »***

Il caractérise la couche (orbite et quantifie l'énergie de cette couche, n= 1, 2, 3, 4, 6, 7…..dont **E_n= -13,6 Z^2/n^2**

Chaque niveau correspond à une valeur de n

2. ***Nombre quantique secondaire «l »***

Il détermine la forme géométrique de l'orbitale atomique et il définit une sous couche électronique, pour n donnée, l peut prendre n valeurs donc, **$0 \leq l \leq n-1$**

l = 0 orbitale S

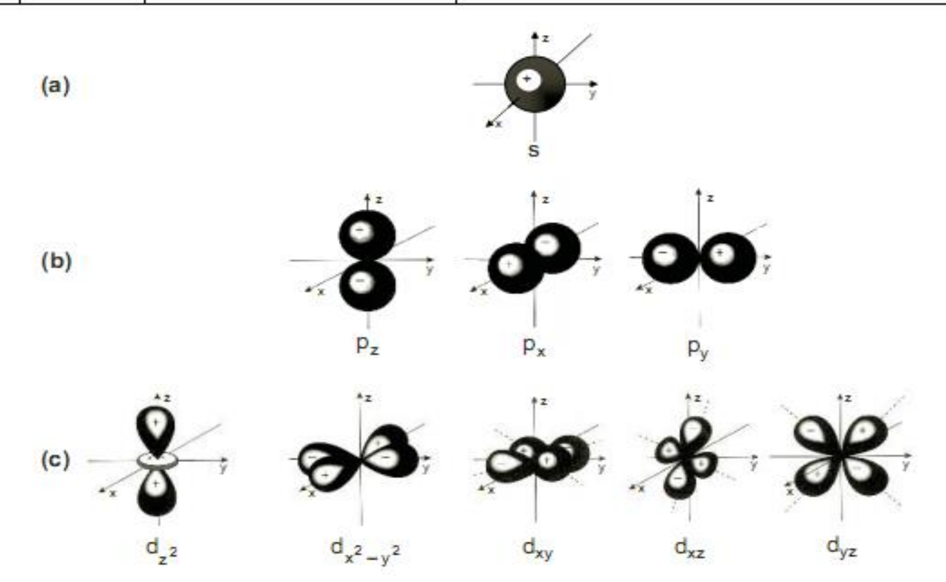
l = 1 orbitale p

l = 2 orbitale d

l = 3 orbitale f

l = 4 orbitale g

l	*Sous-couche d'énergie*	*m*	*Expansion spatiale*
0	s	0	1 **orbitale s** sphérique (*figure 1.1.a*)
1	p	−1 ; 0 ; +1	3 **orbitales p** orthogonales, au même niveau d'énergie, associées à chaque valeur de *m* et comportant chacune deux lobes (*figure 1.1.b*)
2	d	−2 ; −1 ; 0 ; +1 ; +2	5 **orbitales d** orthogonales, quatre d'entre elles comportant chacune quatre lobes (*figure 1.1.c*)
3	f	−3 ; −2 ; −1 ; 0 ; +1 ; +2 ; +3	7 orbitales f, trop complexes pour être détaillées ici



3. ***<u>Nombre quantique magnétique « m»</u>***

   Ce nombre désigne l'orientation dans l'espace de l'orbitale atomique dans un champ magnétique, pour l valeurs m peut prendre 2l+1 valeur. **-l ≤ m ≤ +l**

4. ***<u>Nombre quantique de spin « s »</u>*** : Il signifie le sens de rotation de l'électron par rapport à son axe, par convention un électron est représenté par une flèche, une flèche dirigée vers le haut, s =+1/2, une flèche dirigée vers le haut, s =-1/2,

couche	n	**0 ≤ l ≤ n-1**	**-l ≤ m ≤ +l**	répartition	case	spin	Nb(é)max
K	1	0	0	1S			2
L	2	0 1	0 -1, 0,+1	2S 2p			8
M	3	0 1 2	0 -1, 0,+1 -2, -1,0,1,2	3S 3P 3d			18
N	4	0 1 2 3	0 -1, 0,+1 -2, -1,0,1,2 -3, -2, -1,0,1,2,3	4S 4P 4d 4f			32

<u>Remarque :</u>

- Pour chaque valeur de n on a une couche
- Pour chaque valeur de n on a une valeur de n^2 couche
- Chaque sous couche contient 2 case en plus que la précédente
- Dans l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoides, les orbitales d'une couche donnée ont la même énergie puisque l'énergie dépend uniquement de n et ne pas des autres nombre quantique. Les niveaux d'énergie sont dite dégénérés.

II.6. *Les règles de remplissage des orbitales et représentation de la structure électronique :*

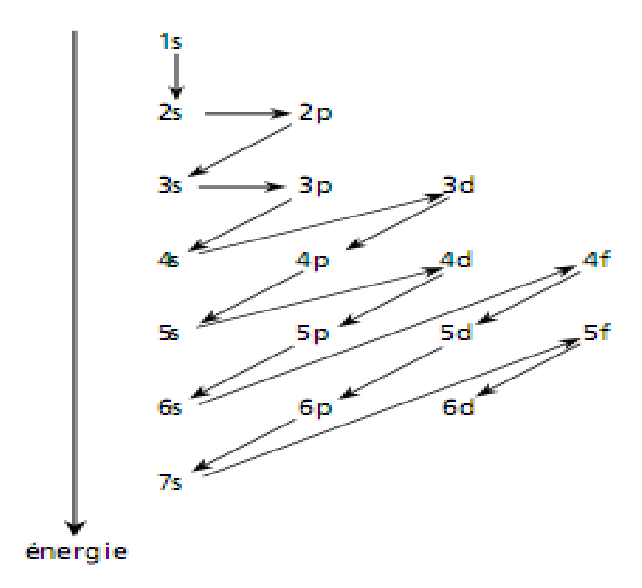
La répartition des électrons de l'état fondamental (configuration électronique) dans les orbitale atomique (OA) se fait selon trois règles :

- Règle de Klechkwsky
- Règle de pauli
- Règle de Hund

II.6.1.Principe de stabilité ; Règle de Klechkwsky :

Les électrons d'un atome occupent à l'état fondamental les OA les plus stable, c.a.d celle de plus basse énergie. Généralement le remplissage se fait par ordre croissant (n+1) avec quelques exceptions.

La règle graphique de Klechwsky nous permet de retenir aisément l'ordre des niveaux d'énergie.



Ordre énergitique croissant: 1S<2S<2P<3S<3P<4S<3d<4P<5S<4d<5P<6S<4f<5d

X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$…

II.6.1.Principe d'exclusion de Pauli :

Le principe de Pauli affirme que dans un même atome 2 électrons ne peuvent jamais avoir leurs 4 nombres quantiques identiques

Exemple

II.6.1.Principe de remplissage: Réglé de Hund

Les électrons que l'on peut répartir selon des OA de même niveau énergétique (même nombre quantique l) les électrons vont occuper un nombre maximum d'orbitale avant de saturer chaque orbitale, et on commence par l'électron de spin s=+1/2 et s= -1/2

Remarque :

Une sous couche d présente un état de stabilité élevé si elle est soit à mortier remplie ou totalement remplie.

$ns^1 (n-1)d^5$ est plus stable que $ns^2(n-1)d^4$

$ns^1 (n-1)d^{10}$ est plus stable que $ns^2(n-1)d^9$

II.6.2. Représentation de la structure électronique (configuration électronique)

C'est la répartition des électrons dans les différentes orbitales atomiques.

La couche de valence c'est la couche externe.